

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329569

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C07C 35/21

B01J 23/78

C07C 29/20

// C07B 61/00

(21)Application number : 04-168463

(71)Applicant : NEW JAPAN CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1992

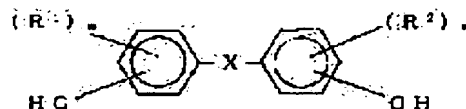
(72)Inventor : OKAJIMA NAOYOSHI  
NAKAZAWA MIKIRO

## (54) PRODUCTION OF HYDROGENATED BISPHENOLS

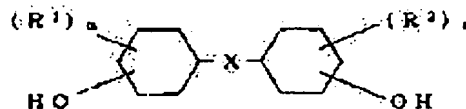
## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a hydrogenated bisphenol useful as a raw material for resins under a mild condition in excellent selectivity and in high yield while suppressing by-products by hydrogenating a bisphenol in the presence of a nickel-based catalyst and a metal oxide.

**CONSTITUTION:** A compound of formula I (R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are H or 1-5C alkyl; m and n are 1-2; X is single bond, 1-15C alkylene or cycloalkylene) in the presence of a nickel-based catalyst (e.g. Raney nickel) and two or more kinds of metal oxides (e.g. calcium oxide-magnesium oxide) of the group III of the periodic table in a solvent (e.g. methanol) or in the absence of a solvent at 100-250° C under 10-100kg/cm<sup>2</sup>G pressure while stirring to give a compound of formula II. The amount of the nickel-based catalyst used is 0.3-10wt.% based on the bisphenol. In the case of the metal oxide, for example, being calcium oxide/ magnesium oxide, the amount of the metal oxide in the weight ratio of 1/20-20/1 used is 3-200wt.% based on the nickel metal. The hydrogenated bisphenol A is useful as a raw material for polyester, polycarbonate, polyurethane, etc.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3189392

[Date of registration] 18.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329569

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 35/21		8930-4H		
B 0 1 J 23/78		X 8017-4G		
C 0 7 C 29/20				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-168463

(22) 出願日 平成4年(1992)6月2日

(71) 出願人 000191250

新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地

(72) 発明者 岡島 尚良

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72) 発明者 中澤 幹郎

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

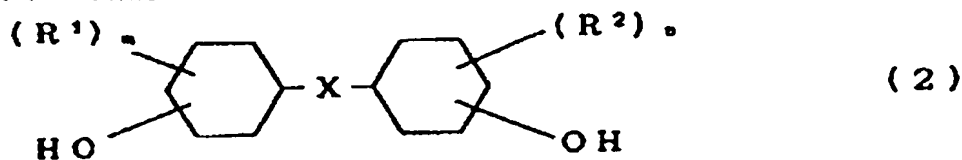
(54) 【発明の名称】 水素化ビスフェノール類の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 選択性良く目的とする水素化ビスフェノール類を製造する。

【構成】 ビスフェノール類をニッケル系触媒を用いて水素化して一般式2の水素化ビスフェノール類を製造す\*

\* るに際し、2種以上の周期表第Ⅱ族金属酸化物(酸化カルシウム-酸化マグネシウム混合系)を共存せしめることにより、モノヒドロキシル化合物の副生を抑制する。



[R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> は同一又は異なって、水素原子又はC1~5のアルキル基を表し、m, nは1~2の整数を示す。]

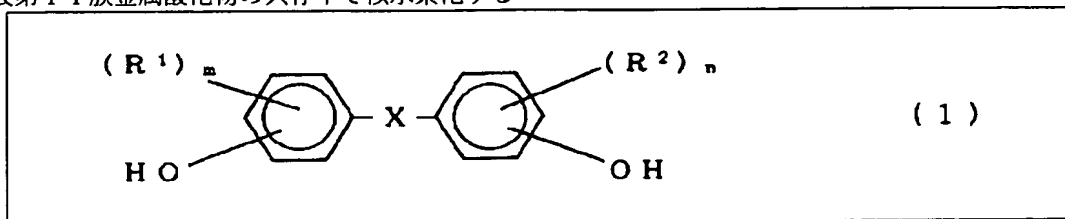
Xは単結合、C1~15のアルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。]

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるビスフェノール類をニッケル系触媒を用いて水素化するに際し、2種以上の周期表第ⅠⅠ族金属酸化物の共存下で核水素化する\*

\*ことを特徴とする一般式(2)で表される水素化ビスフェノール類の製造方法。

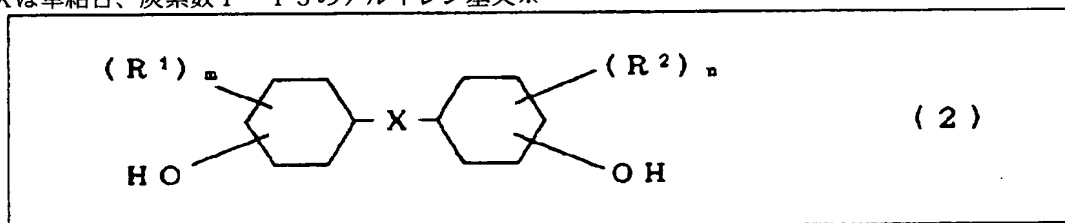
【化1】



【式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 $m$ 、 $n$ は1～2の整数を示す。 $X$ は単結合、炭素数1～15のアルキレン基又※

※はシクロアルキレン基を表す。】

【化2】



【式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $X$ は、一般式(1)と同義である。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、選択率に優れた水素化ビスフェノール類の製造方法に関する。本発明方法により得られる高純度の水素化ビスフェノールAは、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン等の樹脂原料として有用な素材である。

## 【0002】

【従来の技術】水素化ビスフェノール類の製造方法としては、これまでにニッケル系触媒の存在下にビスフェノール類を水素化する方法(特開昭53-119854号等)があり、その改良方法として、例えば、ラネーニッケルを用いて水素化するに際し、アルカリ土類金属水酸化物を共存させることにより水素化を促進する方法が知られている(特開昭61-260034号)。又、触媒を担持ニッケル触媒に代え、アルカリ土類金属水酸化物の一種である水酸化カルシウムを共存させて水素化する方法も提案されている(特開平4-103548号)。

【0003】ビスフェノールAの水素化においては、イソプロピリデン基の分解の他、一般にフェノール、クレゾール等のフェノール性化合物を接触水素化する場合よりもヒドロキシル基の水素化分解が起こり易い。水素化ビスフェノールAをポリエステル等の樹脂原料として用いた場合、上記水素化分解によって生ずるモノヒドロキシル化合物、即ち、2-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-2-シクロヘキシルプロパンは、ポリエステル等の分子量を低下させて樹脂特性を損なう原因ともなるた

め、極力低減されている必要がある。しかしながら、このものは、沸点が高く、しかも水素化ビスフェノールAに比較的近い沸点を有するため、通常の精製手段である蒸留精製が容易ではない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、水素化反応時にこの副生物を可能な限り低減することが望まれるのであるが、従来公知の方法では、選択率の向上は認められるものの、モノヒドロキシル化合物の抑制については充分ではなく、尚、改善の余地が認められる。

## 【0005】

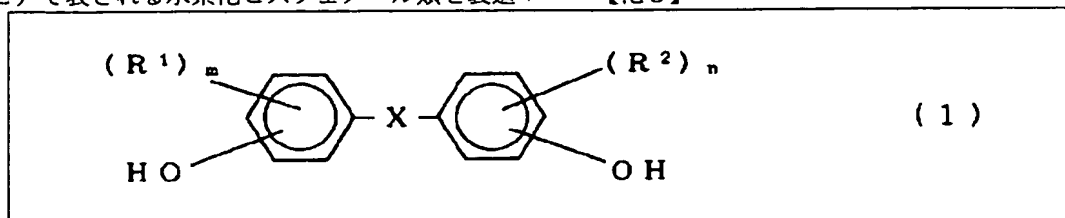
【課題を解決するための手段】本発明者らは、水素化ビスフェノールAをより穏和な条件で選択性良く製造し、しかもモノヒドロキシル化合物の副生を大幅に抑制し得る工業的な方法を確立すべく鋭意検討する中で、以下の事実を見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】(1)特定の金属酸化物を2種以上共存させて水素化することにより、金属酸化物や金属水酸化物を単独で存在させた場合や金属酸化物と金属水酸化物とを併用した場合に比べ、特異的にモノヒドロキシル化合物の副生を抑制する結果、総合的な選択性も極めて高く、工業的に有利である。

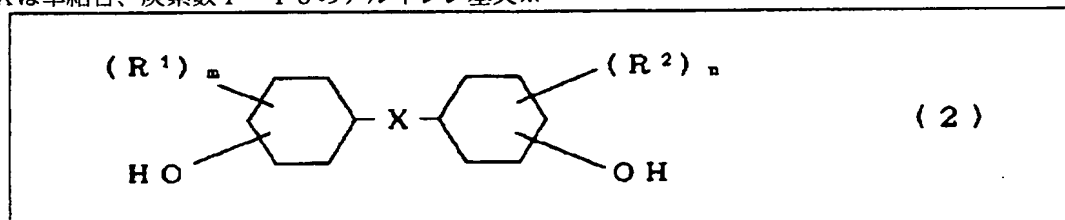
【0007】(2)上記方法は、単に水素化ビスフェノールAのみならず、各種の水素化ビスフェノール類の製造方法としても有用である。

【0008】即ち、本発明に係る水素化ビスフェノール類の製造方法は、一般式(1)で表されるビスフェノール類をニッケル系触媒を用いて水素化するに際し、2種

以上の周期表第Ⅰ族金属酸化物の共存下で水素化して \* することを特徴とする。  
一般式(2)で表される水素化ビスフェノール類を製造\* 【化3】



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 $m$ 、 $n$ は1～2の整数を示す。Xは単結合、炭素数1～15のアルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。〕  
【化4】



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$ 及びXは、一般式(1)と同義である。〕

【0009】一般式(1)で表されるビスフェノール類の具体例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン〔ビスフェノールF〕、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル等が挙げられる。

【0010】本発明において用いられるニッケル系触媒としては、ラネーニッケル、安定化ニッケル、担持ニッケル等、従来、水素化触媒として知られている各種の触媒が挙げられ、その触媒形状は問わない。

【0011】ニッケル系触媒は、通常、ビスフェノール類に対して、0.3～10重量%程度、好ましくは0.5～3重量%程度適用される。

【0012】本発明に係る金属酸化物は、周期表第Ⅰ族金属の酸化物であって、中でもカルシウム、マグネシウム、バリウム及び亜鉛から選ばれる金属の酸化物が推奨される。

【0013】当該金属酸化物は、それ単独では所定の効果が得られず、2種以上を適宜組み合わせることにより初めて選択率の大幅な向上が図られるのであり、その好ましい組み合わせとして、特に酸化カルシウムと酸化マグネシウムとの混合系が挙げられる。このとき、両者の重量比率(酸化カルシウム/酸化マグネシウム)は、1/20～20/1程度、好ましくは1/10～10/1程度である。

【0014】金属酸化物混合物の反応系への適用量は、

ニッケル系触媒中のニッケル金属に対して3～200重量%程度、好ましくは5～150重量%程度である。3重量%未満では選択率の改善が認められず、一方、200重量%を越えて適用したとしても顕著な有意差が認められず、不必要に多量の金属酸化物を使用することは好ましくない。

【0015】金属酸化物混合物の反応系への適用方法としては、当該金属酸化物を反応に際して添加する方法、水素化触媒として当該金属酸化物で変性されたニッケル系触媒を用いる方法のいずれも適用できる。後者の場合、ニッケル系触媒を調製する際に当該金属酸化物を添加する方法のみでなく、当該金属を硝酸塩、硫酸塩等の水溶性金属塩として、又は水酸化物として添加し、触媒の還元、又は熱処理時に酸化物に変換する方法も採用される。

【0016】水素化は、溶剤の存在下又は不存在下に、攪拌下に加熱、加圧しながら行われる。

【0017】必要に応じて用いられる溶媒として、メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等の低級アルコール類が例示され、一般にビスフェノール類に対して200重量%以下の量で適用される。

【0018】反応は、100～250℃程度、通常150～220℃程度で行われる。

【0019】反応圧力としては、10～100Kg/cm<sup>2</sup>G程度、通常20～60Kg/cm<sup>2</sup>G程度が採用される。

【0020】かかる条件下で、通常2.5～8時間程度水素化することにより、極めて選択性良く、目的とする水素化ビスフェノール類を得ることができる。

【0021】本発明方法により製造された水素化ビスフェノール類は、極めて高純度であるため、反応後は特別な精製工程を必要としない。又、反応に用いた触媒、金

属酸化物、必要に応じて用いた溶媒等は、濾別回収され、再使用することができる。

【0022】尚、本発明方法は、一般的には粉末触媒を用いた懸濁床反応で実施されるが、成型触媒による固定床反応にも適用可能である。

#### 【0023】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明を詳しく説明する。尚、各例におけるビスフェノール類の転化率及び水素化ビスフェノール類への選択率は、ガスクロマトグラフィー（5% PEG HT/Unipor HP、60/80mesh、内径3mm、長さ2m、ガラス製）で分析した。

#### 【0024】実施例1

電磁攪拌機を備えた500mlのステンレス製オートクレーブにビスフェノールAを100g、粉末状の50%ニッケル/珪藻土担持触媒0.7g、酸化カルシウム0.14g（対ニッケル金属40重量%）及び酸化マグネシウム0.07g（対ニッケル金属20重量%）を仕込み、系内を水素で置換した後、攪拌しながら200℃、50Kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下で3.5時間水素化を行った。反応終了後、反応生成物をメタノールで溶解し、触媒及び金属酸化物を濾別した。得られた無色透明の濾液を分析したところ、ビスフェノールAの転化率は100%、水素化ビスフェノールAへの選択率は98.9%であった。 \*

\*【0025】このメタノール溶液を減圧下に加熱してメタノールを留去して無色透明の結晶物104.8g（収率99.6%）を得た。この結晶物の組成を分析したところ、水素化ビスフェノールA99.1%、そのヒドロキシ基分解物0.7%、その他0.2%であった。

#### 【0026】実施例2～5

酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの添加量を種々選択し、実施例1と同様にして水素化ビスフェノールAを調製した。反応生成物の組成を第1表に示す。

#### 【0027】比較例1

酸化カルシウム及び酸化マグネシウムを添加しない他は実施例1と同様にして水素化ビスフェノールAを調製した。反応生成物の組成を第1表に示す。

#### 【0028】比較例2

金属酸化物として酸化カルシウムのみを添加した他は、実施例1と同様にして水素化ビスフェノールAを調製した。反応生成物の組成を第1表に示す。

#### 【0029】比較例3

金属酸化物として酸化マグネシウムのみを添加した他は、実施例1と同様にして水素化ビスフェノールAを調製した。反応生成物の組成を第1表に示す。

#### 【表1】

	金属酸化物 *1		反応時間 (h)	反応物組成(重量%)		
	CaO	MgO		HBP A	分解物*2	その他
実施例2	20	10	4.2	98.5	1.2	0.3
実施例3	50	20	3.5	99.1	0.7	0.2
実施例4	80	30	2.8	99.2	0.7	0.1
実施例5	160	60	2.9	99.2	0.6	0.2
比較例1	0	0	6.4	89.3	8.5	2.2
比較例2	20	0	5.5	95.1	4.2	0.7
比較例3	0	20	5.2	95.0	4.2	0.9

\*1 ニッケルに対する重量%

\*2 ヒドロキシ基分解物

#### 【0030】実施例6

ビスフェノール類として4,4'-ジヒドロキシー-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニルを50g、溶媒としてブタノールを50g、ニッケル系触媒として展開ラネーニッケル（ブタノール置換）0.35gを用いた他は実施例1と同様に4時間水素化して、4,4'-ジヒドロキシー-3,3',5,5'-テトラメチルビシクロヘキシルを調製した。このもののメタノール溶液を分析したところ、当該ビスフェノール類の転化率は100%、当該水素化ビスフェノール類への選択率は98.3%であった。又、実施例1と同様にして無色透明の結晶物103g（収率98.1%）を得た。この結晶物の組成を分析

したところ、当該水素化ビスフェノール類の純度は98.6%、そのヒドロキシ基分解物1.0%、その他0.4%であった。

#### 【0031】実施例7

ビスフェノール類としてビスフェノールF100gを用いた他は実施例1と同様に3.3時間水素化して、水素化ビスフェノールFを調製した。このもののメタノール溶液を分析したところ、ビスフェノールFの転化率は100%、水素化ビスフェノールFへの選択率は98.6%であった。更に、実施例1と同様にして無色の結晶物105g（収率99.1%）を得た。この結晶物の組成を分析したところ、水素化ビスフェノールFの純度は9

8.8%、そのヒドロキシル基分解物0.9%、その他0.3%であった。

【0032】比較例4

金属化合物として水酸化カルシウム0.14g及び酸化マグネシウム0.07gを用いた他は実施例1と同様に4.5時間水素化して、水素化ビスフェノールAを調製した。このもののメタノール溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ビスフェノールAの転化率は100%、水素化ビスフェノールAへの選択率は93.9%であった。又、実施例1と同様にして無色の結晶物104.3g(収率99.1%)を得た。この結晶物の組成を分析したところ、水素化ビスフェノールAの純度は95.3%、そのヒドロキシル基分解物3.3%、その他1.4%であった。

【0033】比較例5

金属化合物として水酸化カルシウムのみを0.14g

(対ニッケル金属40重量%)を用いた他は実施例1と同様に5時間反応して水素化ビスフェノールAを調製した。このもののメタノール溶液を分析したところ、ビスフェノールAの転化率は100%、水素化ビスフェノールAへの選択率は92.3%であった。

【0034】次いで、実施例1と同様にして無色透明の結晶物104.0g(収率98.8%)を得た。この結晶物の組成を分析したところ、水素化ビスフェノールA93.3%、そのヒドロキシル基分解物5.7%、その他1.0%であった。

【0035】

【発明の効果】本発明に係る金属酸化物の混合物の共存下にビスフェノール類を水素化することにより、選択性が良く、高純度の水素化ビスフェノール類を工業的に有利な条件下で製造することができる。